

マルチアルカリ光電陰極に関する研究

| | |
|-----|---|
| 著者 | 大内 博文 |
| 号 | 187 |
| 発行年 | 1968 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/8923 |

| | |
|-------------|------------------------------|
| 氏 名 (本 籍) | 大 内 博 文 (茨城県) |
| 学 位 の 種 類 | 工 学 博 士 |
| 学 位 記 番 号 | 工 博 第 187号 |
| 学位授与年月日 | 昭和44年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第1項該当 |
| 研究科専門課程 | 東北大学大学院工学研究科 (博士課程)電子工学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | マルチアルカリ光電陰極に関する研究 |

(主査)

| | | |
|--------|----------|-----------|
| 論文審査委員 | 教授 和田 正信 | 教授 吉田 重知 |
| | 教授 柴田 幸男 | 助教授 蝦名 惇子 |

論 文 内 容 要 旨

第1章 序 論

光電管、光電子増倍管、イメージ管、撮像管等に外部光電効果は広く利用されているが、エレクトロニクスの進歩とともに、より高精度の測光装置、高利得のイメージ増倍装置などの要求があり、さらに高感度の光電陰極の開発が望まれている。1956年に Sommer によって見つけられたマルチアルカリ光電陰極は、今まで得られた光電陰極のうちで最高の白色光感度を示し、暗電流も少なく優れた特性を有するものであるため、広範囲の利用が期待されていたのであるが、再現性のある簡単な製造方法が明らかにされていないため実用化が遅れている。一方、光電子放出現象の理論的解析、および実験の進展とともに、最近になって光電子放出現象を物性研究の手段として用いようとする動きがある。優れた光電変換効率を示すマルチアルカリ光電陰極は半導体であり、表面ばかりでなく物質の内部と光との相互作用からなる体積効果によるものであるこ

とが知られている。したがって、量子効率の分光特性、放出光電子のエネルギー分布特性を測定し、光学的特性と結びつけることによって光電陰極の固体内の電子構造を研究することは、光電陰極の製造方法について実験を試みる上にも重要なことであり、また半導体の物性研究にも貢献できるものと考えられる。

第2章 光電陰極の製造

マルチアルカリ光電陰極はNa, K, Csのアルカリ金属とSbの四元素から構成されるため、単一アルカリ金属とSbから構成されるCs-Sb光電陰極などと比較して非常に製造が複雑となり、製造条件をおさえるにくい。一般にCs金属は光電陰極の仕事関数を下げるだけの表面効果とされ、Na, K, Sbから形成された(Na・K)-Sb光電陰極の電子構造を本質的に変えるものではないとみなされている。したがって、製造上の困難および再現性の少ない主な原因はNa, K, Sbの間の関係に帰することができ、Na:K=2:1であるNa₂KSbの立方晶系の構造をもつものが最も高感度とされている。しかし、実際に光電陰極を作る場合には光電子流と抵抗変化に頼る制御方法であるため、最適組成比におさえることは非常に困難で多くの経験が必要とされる。

このため単純で再現性のあるマルチアルカリ光電陰極(Na・K)-Sbの製造方法を確立することを目的に実験を行なった。球状の光電管を用い、光電陰極部はスリット状に管壁に作る。光電陰極の抵抗を測定できるように引出し線をスリットの両側につけた。Sbをすりつぶして酢酸アミル、ニトロセルローズの混合溶液で溶かし、電解研磨したW線にぬりつけ、ステムに組みこんでSb源とする。Sb源を電流加熱してSb膜を蒸着した後にはSb源をコレクタとして使用した。アルカリ金属源部は光電管から側枝管を出して、そこにおさめた。アルカリ金属はクロム酸塩を真空中で還元して得る方法を取り、NaまたはK金属はNa₂CrO₄またはK₂CrO₄と還元剤としてのAl粉末と緩衝剤としてのW粉末を1:1:8の重量比で混合したものを用いた。光電陰極の製作はアルカリ金属を使用するため終始 10^{-6} mmHg以上の真空中で行なう必要があり、回転ポンプと油拡散ポンプからなる排気系に液体窒素トラップをつけた真空装置で行なった。300℃で約10時間光電管全体のガス出しを行なったのち、さらにアルカリ金属源部のガス出しを高周波加熱により行なう。 10^{-6} mmHg以上の真空度に達した後、室温でSbを電流加熱により蒸着する。この際Sb膜厚は光透過度とSb膜厚との校正曲線にしたがい光透過度によって制御する。まず205℃に保って蒸着Sb膜にNaを反応させる。反応が進むにつれて抵抗が増大し、最大値に達した後下ってくるが、その最大値から一桁程度下ったところでNaとの反応をやめる。つぎに、こうして得られたNa-Sb膜を160℃に保持してKと反応させる。抵抗は最初急激に減少し、最小値をとった後再びゆるやかに少し上昇する。一方、光電子流は抵抗が再上昇したところで最大となる。光電子流が最大値から下り始めるところでK

との反応をやめ、排気系から光電管を切りはなす。こうした従来の方法と比べて単純化した方法により、再現性のある（成功率約8割）感度の良い（最高で約 $60 \mu\text{A}/\text{l m}$ ）マルチアルカリ光電陰極を製作することに成功した。また熱起電力による測定から、高感度の光電陰極はP形伝導であることが判明した。

第3章 光学的特性

この章ではマルチアルカリ光電陰極の反射特性、透過特性を測定し、光学的定数を求めることが主目的であるが、マルチアルカリ光電陰極を製造する過程で生ずるNa-Sb, K-Sb光電陰極についても反射特性、透過特性を測定してマルチアルカリ光電陰極のものと比較検討する。透過特性から見ると高感度のマルチアルカリ光電陰極はNa-Sb光電陰極のスペクトルと似ていず、むしろK-Sb光電陰極のスペクトルに類似している。一方、高感度のマルチアルカリ光電陰極の間でスペクトルと感度の関係を比べると、比較的感度の低いものの方がよりK-Sb光電陰極のスペクトルに近く、最も感度のよいものはK-Sb光電陰極のスペクトルからずれている。

また感度のほとんどない(Na·K)-Sb光電陰極のスペクトルは、Na-Sb光電陰極のものに類似している。したがって、感度のほとんどない(Na·K)-Sb光電陰極の特性はNa-Sb光電陰極の特性に類似し、高感度の(Na·K)-Sb光電陰極の特性はK-Sb光電陰極の特性に近いが、最大感度のものの特性はK-Sb光電陰極とNa-Sb光電陰極の両者の特性の中間の存在のものであることが結論される。光電陰極は石英基板上に蒸着された薄膜であるため、石英基板と真空との境界面での反射率が小さいことから無視できるとし、光電面内での多重反射を考えて反射率および透過率と光学的定数との間の関係式を導き、マルチアルカリ光電陰極の複素屈折率および吸収係数を求めた。

第4章 放出光電子の測定方法

この章では光電子放出特性の解析方法と量子効率、放出光電子のエネルギー分布測定方法について述べる。運動量保存則が重要でない場合の光学的遷移は非直接遷移と呼ばれるが、この場合には $h\omega$ の光の照射により単位エネルギー当り、エネルギー E_f をもって放出された光電子の吸収された光子当りのエネルギー分布 $N(E_f, h\omega)$ は次式で表わすことができる。

$$N(E_f, h\omega) \propto \frac{N_0^{\text{eff}}(E_f) N_V(E_f - h\omega)}{n\omega} \quad (4.1)$$

ただし E_f : 母体の価電子帯の上端を基準としたエネルギー
 n : 複素屈折率の実数部
 $N_V(E_f - h\omega)$: 価電子帯の状態密度

$N_C^{eff}(E_f) = T(E_f)L(E_f)N_C(E_f)$: 実効的な伝導帯の状態密度
 $T(E_f)$: 脱出関数, $L(E_f)$: 散乱の長さ
 $N_C(E_f)$: 伝導帯の状態密度

放出された光電子のエネルギー分布の測定は、逆電界法の理論にもとずいて行なった。

第5章 光電子放出の測定結果

この章ではマルチアルカリ光電陰極 (Na・K)-Sb の量子効率の分光特性、エネルギー分布特性の測定結果を述べ、第4章で述べた解析方法により光電子放出特性の解析を行なっている。実験結果の解析から次のことが判明した。

量子効率の分光特性から

- (1) 長波長側の限界付近のスペクトルの形から光学的仕事関数として 2.2 eV の値が得られた。
- (2) 高エネルギー部から電子-電子散乱の長さとして、約 150 Å の値が得られた。

エネルギー分布特性 (Fig 5.1~Fig 5.3) から

- (1) 価電子帯の上端は試料の真空レベルを基準にして -2.9 eV にあり、その状態密度の山は -3.33 eV にある。
- (2) 光学的遷移の過程は直接遷移の重要な部分と非直接遷移の支配的な部分に分けて考えられる。
- (3) エネルギー分布の高エネルギー側の特性から、試料表面の近くでバンド彎曲があることが明らか

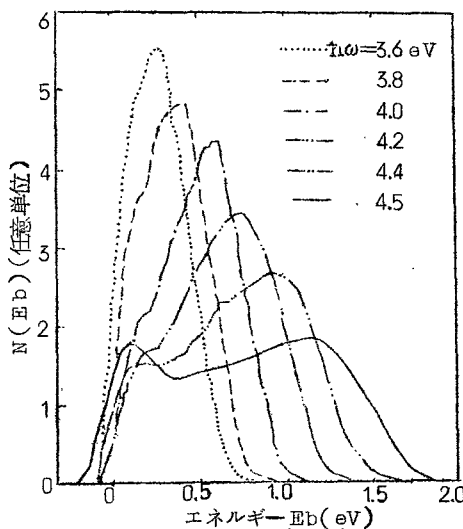


Fig5.2 (Na・K)-Sb 光電陰極 (No.5) のエネルギー分布特性 ($\hbar\omega = 3.6 \sim 4.6$ eV)

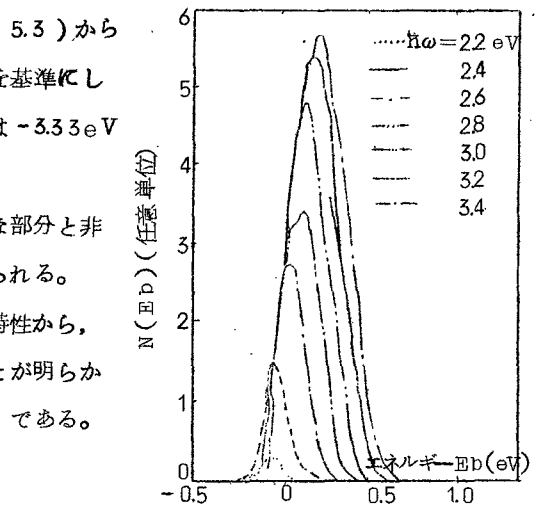


Fig5.1 (Na・K)-Sb 光電陰極 (No.5) のエネルギー分布特性 ($\lambda\omega = 2.2 \sim 3.4$ eV)

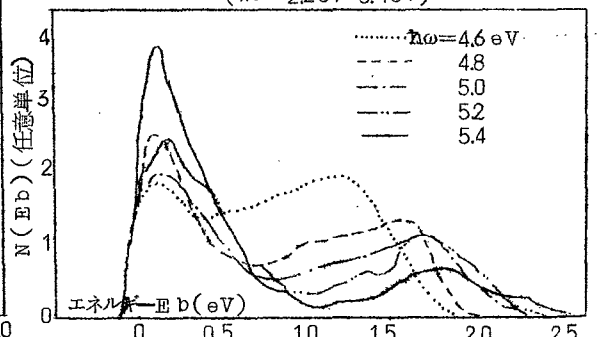


Fig5.3 (Na・K)-Sb 光電陰極 (No.5) のエネルギー分布特性 ($\hbar\omega = 4.6 \sim 5.4$ eV)

エネルギー分布特性と光学的特性から

- (1) 非直接遷移によって説明できる特性から、(4.1)により価電子帯の状態密度と実効的伝導帯の状態密度を求めることができる。それをFig. 5.4に示す。

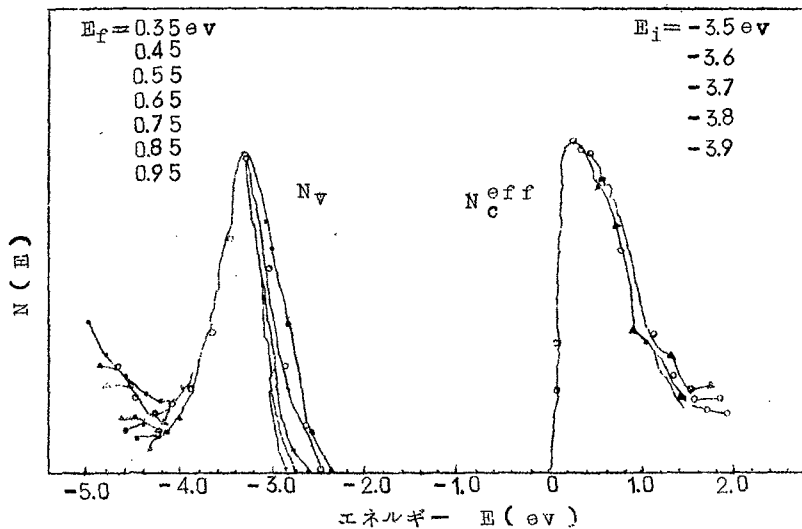


Fig.5.4 (Na·K)-Sb 光電陰極 (No.5) の状態密度

バンド彎曲の効果を考えに入れると Fig. 5.5 に示したバンドモデルが考えられる。マルチアルカリ光電陰極は高エネルギーの光子を照射した場合、平均的脱出の深さとして表面から 90 \AA のところから遷移していると考えられる。またバンド彎曲を考えると、電子親和力は約 2.2 eV とみなすことができ、バンド彎曲は感度にかんがりの影響を与えることが明らかである。

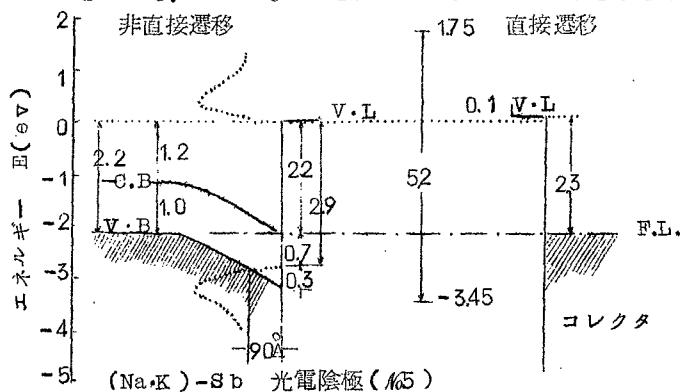


Fig.5.5 (Na·K)-Sb 光電陰極 (No.5) のバンドモデル

第6章 結 論

単純で再現性のある高感度のマルチアルカリ光電陰極の製造に成功し、光電陰極の電子構造に関してもかなり明らかにすることができた。

審 査 結 果 の 要 旨

光電子放出の現象は光電管、イメージ管および撮像管で実用されているが、実用光電陰極としては極めて限られたものしかない。この光電陰極として1956年にA. H. Sommer が提晶した複数のアルカリ金属とアンチモンを反応させたマルチアルカリ光電面が従来のものよりも著しく高感度であったため注目を浴び、つづいていくつかの研究が行なわれた。しかし製作過程が複雑であり、物性論的な性質が十分明らかにされてはいない。そこで著者はできるだけ単純な方法で、高感度のマルチアルカリ光電陰極を製作することおよび得られた光電陰極の特性を物性論的に解明することを目的として研究を行なった。本論文はその成果をまとめたもので、全文6章と付録とからなる。

第1章は序論であり、光電陰極の研究の歴史的経過と本研究の目的とが示されている。

第2章は光電陰極の製作方法について述べている。結論として、アンチモンを蒸着したのち、ナトリウムを205°Cで反応させ、つぎにカリウムを160°Cで反応させ、さらに室温でセシウムを反応させたマルチアルカリ光電陰極Cs(Na, K)Sbがすぐれた特性をもち、再現性も十分で、従来より遙かに単純化された操作で製作できることを明らかにしている。

第3章では光学的性質を論じている。測定はセシウムを反応させるまえの(Na, K)Sb光電陰極とNa-Sb, K-Sb光電陰極の透過特性と反射特性を比較検討し、特性のすぐれている(Na, K)Sb光電陰極の透過特性はNa-Sb, K-Sb両光電陰極の中間的な特性を示すが、ややK-Sb光電陰極の特性に近いことを明らかにしている。

第4章と第5章では光電流の測定方法とその測定結果について述べている。光電子流の測定から、放出電子のエネルギー分布特性を求め、量子効率を算出し、光電子放出機構を論じている。

量子効率の長波長側特性から光学的仕事関数を2.2 eVと与え、禁止帯幅を1.9 eVとすると、電子親和力は2.2 eVになることを示している。また、短波長側特性から伝導電子の散乱の長さの平均値は150 Å程度であるとしている。

さらにエネルギー分布特性から直接遷移と一部非直接遷移の存在を考える必要のあることを指摘している。また伝導帯、価電子帯の状態密度の分布を計算し、その形を明らかにしている。したがって、感度には表面状態によるバンドの湾曲がきいているとしている。

第6章は結言、付録は第3～5章に必要な計算の補遺である。

以上要するに本論文は光電陰極として注目されているマルチアルカリ光電陰極の製作方法とその物性を明らかにしたもので、製作方法の提案と明らかにされた諸特性とその解釈を通しての著者の寄与は物性論ならびに電子工学的に評価されてよい。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。